

METHOD FOR HARDENING GELATIN**Publication number:** JP5072664**Publication date:** 1993-03-26**Inventor:** KANEKO SATOSHI; TANAKA AKIRA**Applicant:** MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**Classification:****- international:** **G03C1/047; G03C1/30; G03C1/047; G03C1/30;** (IPC-7): G03C1/047; G03C1/30**- european:****Application number:** JP19910262958 19910913**Priority number(s):** JP19910262958 19910913**Report a data error here****Abstract of JP5072664**

PURPOSE:To obtain a hardening method for gelatin films which is an extremely excellent method for a photographic sensitive material using a new hardening agent. **CONSTITUTION:**This hardening method of gelatin films features in the reaction of gelatin with compds. expressed by formulae I and II. In formulae I and II, R1, R2, R3 and R4 may be same or different alkyl groups, aralkyl groups, alkenyl groups, or aryl groups, A and B are bivalent connecting groups, and X is pair anion but does not exist when R1, R2, R3 or R4 contains a sulfo group. These compds. gives an enough hardening effect, especially for a photographic sensitive material, and thereby, a photosensitive material showing no bad influence such as increase in fogging or max. density can be provided.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-72664

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 1/30

9121-2H

1/047

9019-2H

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-262958

(22)出願日 平成3年(1991)9月13日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 金子 智

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 田中 章

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

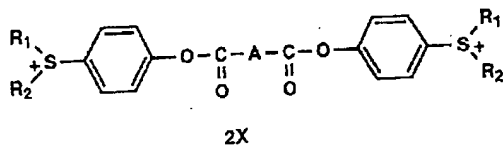
(54)【発明の名称】 ゼラチンの硬化方法

(57)【要約】

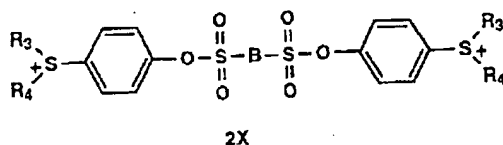
【目的】 新規な硬膜剤を使用するゼラチンの硬化方法として、特に写真感光材料において極めて優れたゼラチン膜の硬化方法を提供する。

【構成】 下記化1、化2式で表される化合物とゼラチンとを反応させることを特徴とするゼラチンの硬化方法。

【化1】



【化2】

化1、化2中、R₁、R₂、R₃、R₄は同じでも異なる

っていてもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、A及びBは2価の連結基を表し、Xは対アニオンであり、R₁、R₂、R₃、R₄にスルホ基を含む場合にはXは存在しない。

【効果】 本発明のゼラチンの硬化方法は、とくに写真感光材料において充分な硬化作用を有し、且つカブリの増大、最大濃度等の悪影響を与えない感光材料を提供することができる。

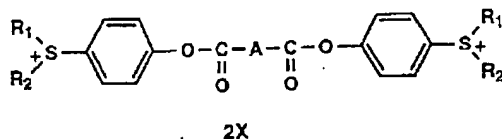
1

2

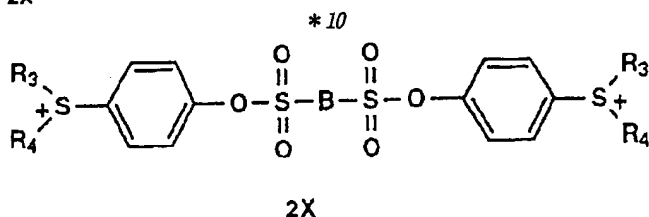
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1、化2式で表される化合物とゼラチンとを反応させることを特徴とするゼラチンの硬化方法。

【化1】



* 【化2】



化1、化2中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同じでも異なってもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、A及びBは2価の連結基を表し、Xは対アニオンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 にスルホ基を含む場合にはXは存在しない。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な硬膜剤を使用するゼラチンの硬化方法に関し、特に写真感光材料のゼラチン膜の硬化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に写真感光材料は例えば、ハロゲン化銀乳剤層、保護層、フィルター層、下引き層、ハレーション防止層、紫外線吸収層、帯電防止層、裏引き層等、種々の写真構成層をガラス、紙、合成樹脂フィルム等の如き支持体上に設層してなるものであり、且つこれら各種構成層はゼラチンを主体とするいわゆるゼラチン膜からなるものである。従って、主としてゼラチン膜から成る構成層の物性は、主にゼラチンの物性に依存する。ところでゼラチン自体が有する低い融点、過度の水膨潤性、機械的強度の弱さ等の性質は写真感光材料の構成層の物性としては致命的な欠点である。

【0003】 このため、従来より種々の硬膜剤をゼラチンに作用させて、ゼラチン分子中のアミノ基、カルボキシル基、アミド基等の官能基と架橋反応せしめることによりゼラチン物性を改良することが行われている。ゼラチンを硬化してゼラチン層の耐水性、耐熱性及び耐傷性を高めるため、これまで多数の化合物が有効であることが知られている。例えば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物類、米国特許第3,288,775, 同2,732,303, 英国特許第974,723, 同1,167,207等に記載されている反応性のハロゲンを有する化合物類、ジアセチル、シクロペンタンジオンの如きケトン化合物類、ビス(2-クロロエチル)尿素、2-ヒドロキ

シ-4、6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、5-アセチル-1,3-ジアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、米国特許3,232,763, 同3,635,718, 同3,232,763, 英国特許994,809等に記載されている反応性のオレフィンに有する化合物類、N-ヒドロキシメチルフタルイミド、米国特許2,732,316、同2,586,168等に記載のN-メチロール化合物、米国特許3,103,417等に記載のイソシアネート類、米国特許2,983,611、同3,107,280等に記載のアジリジン系化合物、米国特許2,725,294 同2,725,295等に記載の酸誘導体類、米国特許3,100,704に記載のカルボジイミド系化合物、米国特許3,091,537等に記載のエポキシ系化合物、米国特許3,321,313, 同3,543,292等に記載のイソオキサゾール系化合物、ムコクロル酸のようなハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン誘導体等の有機硬膜剤及びクロム明ばん、硫酸ジルコニウム、三塩化クロム等の無機硬膜剤である。

【0004】 しかしながら、これら公知の硬膜剤は、感光材料に用いられた場合、硬化作用が充分でないもの、ゼラチンに対する硬化反応が緩慢なために起こる「後硬膜」と称する硬化作用の長期経時変化があるもの、感光材料の性能に悪影響(特にカプリの増大、感度または最大濃度の低下、階調の軟調化等)を及ぼすもの、共存する他の写真用添加剤によって硬化作用を失ったり、他の写真用添加剤(例えば、内式カラー乳剤中のカプラー)の効力を減じたり汚染を生じたりするもの、硬膜剤自身の合成が困難で大量合成し難いもの、硬膜剤自身が不安定で保存性の悪いもの、支持体との接着力が不十分で膜剥がれを生じるもの等、何等かの欠点を有するものが多い。

【0005】 近年、感光材料の迅速処理が要求され、処理液の迅速な浸透を図るための写真構成層の薄膜化や自動処理機、強力処理液の組み合わせによる高温短時間処

3

理が図られている。このため、写真性を損なわず、且つ十分な皮膜強度及び支持体との接着性を与える硬膜剤の開発が要請されている。この様なゼラチン硬膜剤としては、例えば米国特許3,642,486、特公昭47-8736、同49-13563、同50-35807、特開昭53-66960、同53-41221、同58-57257、特開平2-21440、等に提案されたものがある。これらの明細書にはビニルスルホン基を同一分子内に複数持つ化合物をゼラチン硬膜剤として使用すると硬膜作用が迅速に起きると記載されている。

【0006】しかし、これら化合物はゼラチン硬膜剤として使用する場合、いずれも水に対する溶解度が充分なものではなく、写真乳剤層中で不均質な硬化を起しやすいため、写真乳剤層中に特別な有機溶剤を必要とする場合が多く、この有機溶剤にもとずく塗布ムラの故障を生じやすく、また防爆等の注意を必要とするなどの問題があった。この問題を解決する手段として特開昭61-128240に分子内にスルホン酸基を有するビニルスルホン化合物が提案されているが、これらの化合物はアニオン性界面活性剤としての性質を有するため、塗布液に添加すると増粘を引き起こしてしまい多量に添加することが難しい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は迅速な硬化作用を持つと共に高い水溶性を有し、且つ塗布液に添加した際に増粘を引き起こさないようなゼラチン硬膜剤を用いたハロゲン化銀写真材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討の結果、化1、化2で表される硬膜剤が上記諸要求を満足させる優れた硬膜剤であることを見出した。

【0009】化1、化2において R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同じでも異なってもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、A及びBは2価の連結基を表し、Xは対アニオンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 にスルホ基を含む場合にはXは存在しない。*

4

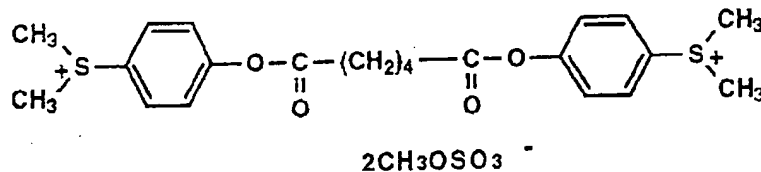
*上記アルキル基は直鎖状または分岐状のものであってもよく更に適当な基（例えば、スルホ基、カルボキシ基等）やハロゲン原子（例えば、塩素、臭素原子等）で置換されていても良い。好ましくは、炭素数1～15のものであり、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ヘキシル、スルホエチル、スルホプロピル、カルボキシメチル等。アラルキル基としては、直鎖状または分岐状のものであってもよく更に適当な基（例えば、スルホ基、カルボキシ基等）やハロゲン原子（例えば、塩素、臭素原子等）で置換されていても良い。好ましくは、炭素数7～15のものであり、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、2-カルボキシベンジル等。アルケニル基としては、直鎖状または分岐状のものであってもよく、好ましくは炭素数2～8であり、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニル等であり、アリール基としては、フェニル、ナフチル、 p -トリル、 p -クロロフェニル、 p -メトキシフェニル等である。A及びBはアルキレン（炭素数10以下が好ましい）、アリーレン基（炭素数12以下が好ましい）、アラルキレン基（炭素数20以下が好ましい）、アルキレン基中の炭素原子及び水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子で置換された2価基等である。

【0010】A及びBの具体例としては、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2-$ 、 $-(p-C_6H_4)-$ 、 $-(m-C_6H_4)-$ 、 $-C_6H_4COCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2(p-C_6H_4)CH_2-$ 、 $-CH_2NHCO(CH_2)_4CONHCH_2-$ 、等を挙げることができる。Xは対アニオンを表し、好ましくはメトサルフェート、ハロゲン（塩素、よう素）イオンである。

【0011】次に本発明の化1、化2で表される硬膜剤のうち代表的な例を挙げるが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

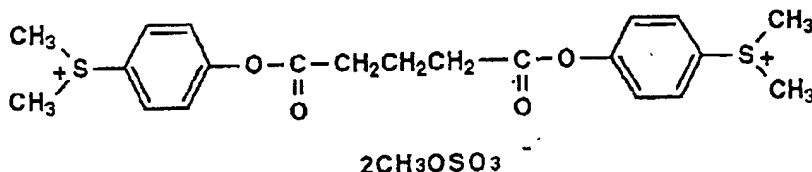
【0012】

【化3】



【0013】

【化4】

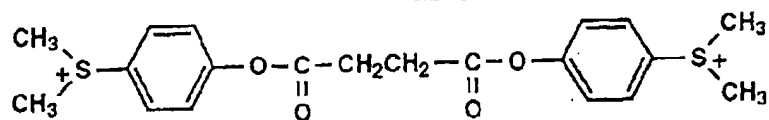


[0014]

5

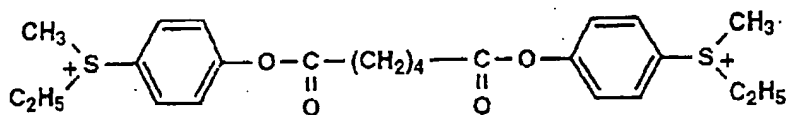
【化5】

6



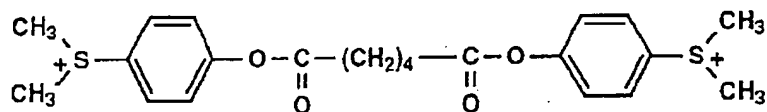
[0015]

【化6】



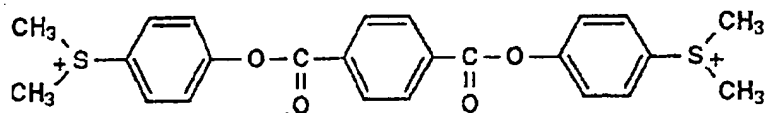
[0016]

【化7】



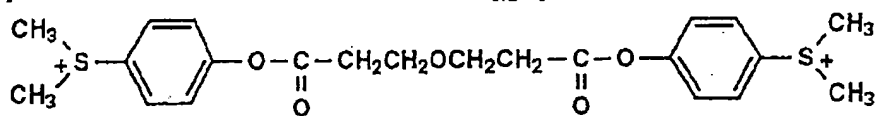
[0017]

【化8】



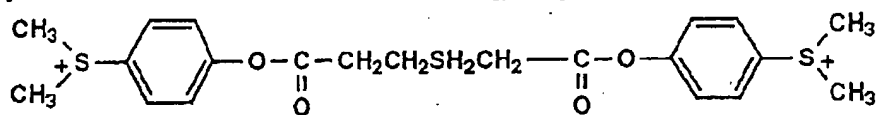
[0018]

【化9】



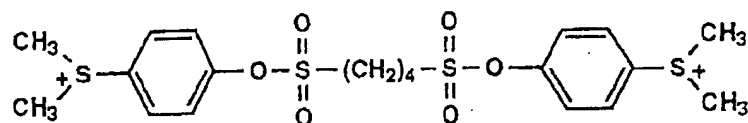
[0019]

【化10】



[0020]

【化11】

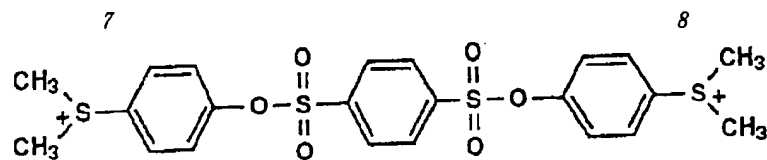


[0021]

50 【化12】

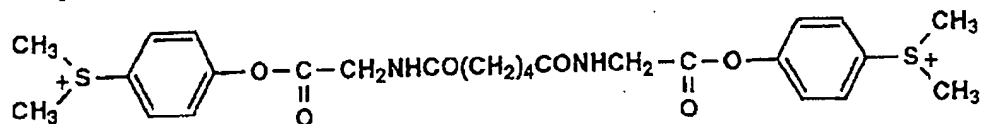
(5)

特開平5-72664



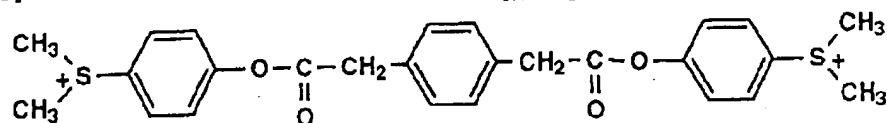
[0022]

[化13]



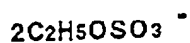
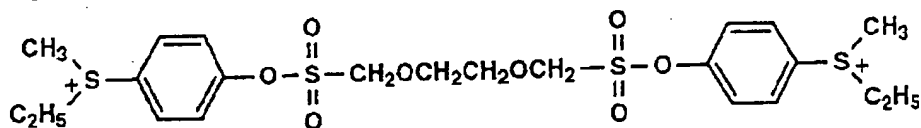
[0023]

[化14]



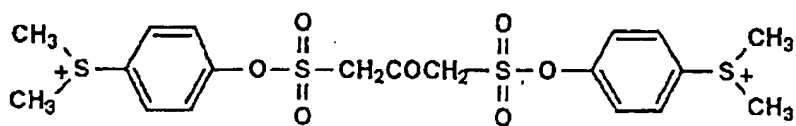
[0024]

[化15]



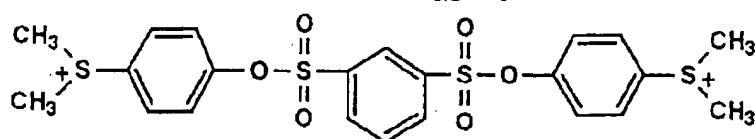
[0025]

[化16]



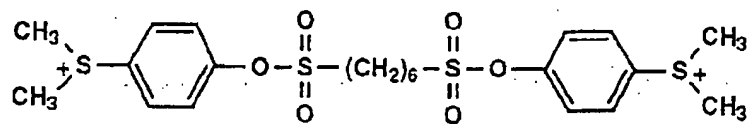
[0026]

[化17]



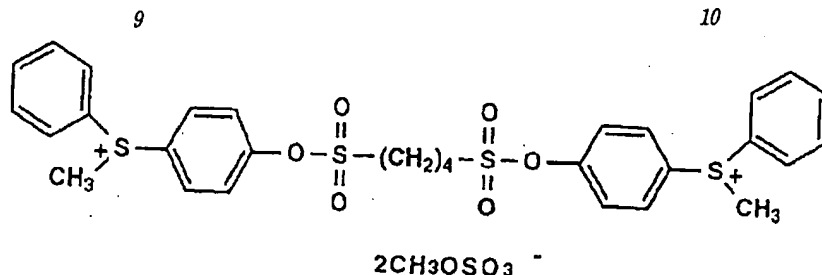
[0027]

[化18]



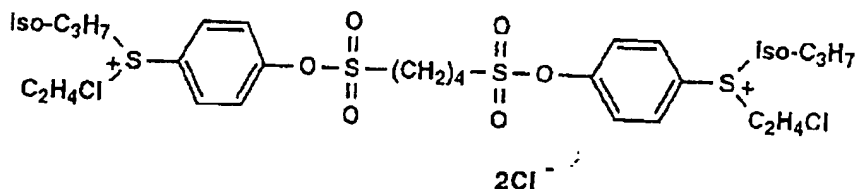
[0028]

[化19]



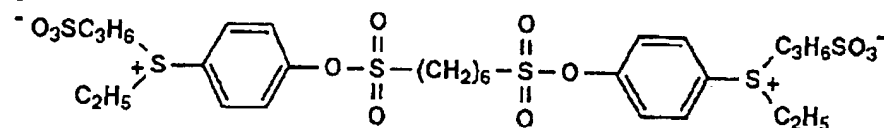
【0029】

10 【化20】



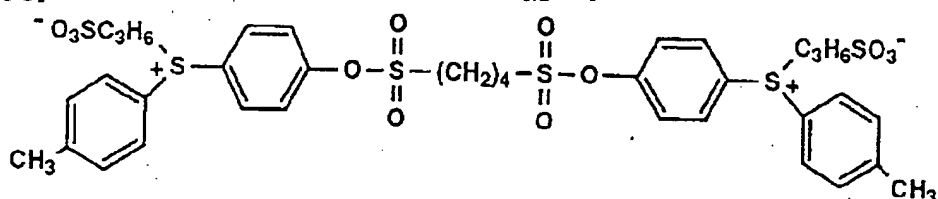
【0030】

【化21】



【0031】

【化22】



【0032】次に本発明の化1、化2で表される硬膜剤のうち代表的な合成例について述べる。

合成例1：化3の合成

イ) ジ(4-メチルチオフェニル) アジペート (中間体) の合成

4-メチルチオフェノール5.61gをジオキサン40mlに溶かしトリエチルアミン6.1mlを加え氷水にて冷却攪拌下にアジポイルクロリド3.66gを15分かけて滴下した後室温で2時間攪拌した。析出塩を濾去し減圧下溶媒を溜去し残留物を酢酸エチルに溶かし重曹水で洗った後、水で洗い有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後減圧下溶媒を溜去し粗結晶を得た。これを、酢酸エチル-シクロヘキサンで再結晶し目的物を3.75g得た。融点107~108℃。

ロ) イ) で得たジ(4-メチルチオフェニル) アジペート1.56gに硫酸ジメチル2.04gを加え100℃で2時間加熱した。アセトニトリル-イソプロピルエーテルで再結晶し目的物を2.05g得た。融点132~138℃。

【0033】上記以外の化合物も上記方法または類似の

方法により容易に合成することができる。

【0034】本発明のゼラチン硬化方法とは、本発明に係る前記化合物とゼラチンとを接触反応させる全ての形態を包含し、とくに写真感光材料の構成要素たる層状のゼラチン膜中で該化合物とゼラチンとを作用させる形態としては、化合物を塗布液中加入して塗布、乾燥する方法、化合物をゼラチンと予備的に反応させたものを塗布液に添加し、しかる後に塗布、乾燥する方法、一旦塗設した層の中に該化合物を含む塗布液を塗布して層を作り、乾燥する方法、また構成要素を塗設した後、化合物を溶解した溶液に浸漬する方法、さらには現像処理の前ないし途中でこの化合物を含む溶液に浸漬する方法などをとることができる。本発明に係る硬膜剤をゼラチン膜を形成するための塗布液中加入する場合、その添加量は目的とするゼラチン膜中の種類、物理的性質、写真特性等により異なるが概して塗布液中のゼラチンに対し、ゼラチンの乾燥状態量の0.01%~100重量%、好ましくは0.1~10重量%である。またその添加時期は、ゼラチン膜を形成するための塗布液を調整する任意の段階でよいが、例えば、ハロゲン化銀乳剤に添加する

場合には、一般にはハロゲン化銀乳剤の第二熟成後に添加するのが良い。より好ましくは、塗布直前に添加する。

【0035】本発明に係る硬膜剤は吸湿性、分解性を有せずそのため室温下長期間の保存においても全く変質すること無く、また水やアルコール等に対する溶解性もよい。本発明に係る硬膜剤をハロゲン化銀写真感光材料のゼラチン膜に作用せしめた場合、写真乳剤のカブリ、感度等の写真特性を何等損なうことはなく有効な硬膜性を示し、また経時による後硬膜が極めて少ないので品質の安定した写真感光材料を得ることができるとともに、写真感光材料の長期間に及ぶ保存においても写真乳剤に悪影響を与えることなく、さらに有効な安定性を与え、しかも高温迅速処理および自動処理に対しても十分に耐え得る優れた硬膜性を与える。本発明に係る硬膜剤は単独で用いてもよいが、必要に応じて、2種以上の併用も可能であり、さらには前述の公知の硬膜剤と組み合わせることもできる。

【0036】本発明を適用し得るハロゲン化銀写真感光材料としては、例えば、白黒写真感光材料、カラー写真感光材料、のいずれの型でもよく、また一般用、印刷用、X線用、放射線用等の種々の用途に供せられる写真感光材料をはじめ、機構的にはネガ型、ポジ型、拡散転写型等のあらゆる写真感光材料を挙げることができる。本発明に係る硬膜剤を適用するゼラチンは、必要に応じて一部分をコロイド状アルブミン、カゼイン、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ等のセルローズ誘導体、寒天、アルギン酸ナトリウム、澱粉誘導体などの糖誘導体、合成親水性コロイド、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミドまたはこれらの誘導体、部分加水分解物等で置き換えることができる他、いわゆるゼラチン誘導体、即ち分子中に含まれる官能基としてのアミノ基、イミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基をそれらと反応し得る基を1個持った試薬で処理、改質したもの、或いは他の高分子物質の分子鎖を結合させたグラフトポリマーで置き換えてもよい。

【0037】ハロゲン化銀写真感光材料には塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩臭化銀、塩ヨウ化銀等のあらゆる種類のハロゲン化銀を感光成分として使用することができ、またルテニウム、パラジウム、ロジウム、白金、金等の貴金属の塩による増感、硫黄化合物による硫黄増感、セレン化合物によるセレン増感、第一錫塩、ポリアミン等による還元増感、あるいはさらにポリアルキレンオキシド系化合物による増感等の種々の化学増感を行うことができる。さらには、シアニン色素、メロシアニン色素等で分光増感をすることができ、さらにトリアゾール系化合物、アザインデン系化合物、ベンゾチアゾリ

ウム系化合物等の安定剤、ジヒドロキシアルカン等の湿潤剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、乳化重合によって得られる水分散性の微粒子状高分子物質更に、サポニン、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、特公昭47-9303, 同48-43130の如きフッ素系界面活性剤等の塗布助剤、その他種々の公知の写真用添加剤を添加することができる。

【0038】本発明の硬化方法を適用する写真感光材料の支持体としては、例えば、ラミネート紙、ガラス、セルローズアセテート、セルローズナイトレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン等のフィルム、シート等が用い得る。

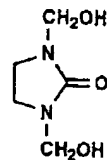
【0039】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、もちろん本発明がこれに限定されるものではない。

【0040】実施例1. 臭化銀65.5モル%、塩化銀34.0モル%、ヨウ化銀0.5モル%の組成を有し、平均粒子サイズ0.45 μ mのヨウ塩臭化銀ゼラチン乳剤を中性シングルジェット法で調整した。物理熟成後水洗により脱塩を行い、ゼラチンを加え、ついでチオ硫酸ナトリウムを添加して化学増感を行った後、安定剤、界面活性剤を加えて乳剤を仕上げた。得られたゼラチン-ハロゲン化銀乳剤に下記表1に示す例示化合物と比較用として下記の化23、化24の硬膜剤をゼラチン1.0gに対して0.2ミリモル加えた乳剤と硬膜剤を含まない乳剤を作り、ポリエチレン層で被覆した写真用紙ベースに硝酸銀として3.0g/m²、ゼラチン5.0g/m²となるように塗布し乾燥した。得られた試料を40℃で5日間加温した。各試料の一部を階段光楔を通して露光した後、D-72現像液（イーストマン・コダック社処方）を用い20℃で90秒間現像し、停止、定着、水洗処理を行い乾燥させて写真特性と水吸液量（g/m²）を測定した。水吸液量が少なければ少ないほど硬化は大である。結果を表1に示す。

【0041】

【化23】



【0042】

【化24】

HCHO

【0043】

【表1】

試料No.	硬膜剤	最高濃度	カブリ	吸液量 (g/m ²)
1 (本発明)	化3	2.02	0.05	10.3
2 (〃)	化5	2.05	0.06	11.5
3 (〃)	化7	2.12	0.05	12.3
4 (〃)	化8	2.10	0.06	12.6
5 (〃)	化10	2.05	0.05	11.4
6 (〃)	化12	2.07	0.05	11.0
7 (比較)	化23	1.97	0.07	14.7
8 (比較)	化24	1.82	0.08	16.8
9 (比較)	未添加	2.20	0.05	33.0

【0044】実施例2. 実施例1. で得られた9種類の試料の一部を前記現像液中に20℃で120秒浸せきした後、直径0.5mmのボールポイント針を試料膜面に垂直に立て、荷重をかけて試料面を1cm/秒の速度で平行移動させたとき、試料膜面に損傷の生じる荷重(g)を調べることにより機械的強度を求めた。結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

30

試料No.	機械的強度 (g)
1	215
2	180
3	185
4	190
5	220
6	175
7	195
8	75
9	15

40

【0046】表1、表2より明らかなように、本発明の化合物は極めて優秀な硬膜作用を示すことが分かる。

【0047】

【発明の効果】以上本発明によれば、少ない硬膜剤量でも効率良く硬膜作用をし、写真特性を損なうことのない新規な硬膜剤を含有したハロゲン化銀写真材料を提供することができる。